

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080078 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/36**,
B65D 65/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001834

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2005 (22.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 009 003.3
25. Februar 2004 (25.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DETLEF, Hütt**
[DE/DE]; Breiter Weg 26, 66265 Heuseiler (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PLA FILM WITH GOOD SLIDING AND ANTISTATIC PROPERTIES

(54) Bezeichnung: PLA-FOLIE MIT GUTEN GLEIT- UND ANTISTATISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a multi-layer biaxially oriented film comprising a base layer and at least one covering layer. Said covering layer comprises at least one polymer of at least one hydroxycarboxylic acid, and contains between 2 and 10 wt. % of a glycerine fatty acid ester and up to 0.5 wt. % of mica.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige biaxial orientierte Folie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht. Die Deckschicht ist aus mindestens einem Polymeren aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und enthält 2 bis 10 Gew.-% eines Glycerinfettsäureesters sowie bis zu 0,50 Gew.% Glimmer.



WO 2005/080078 A1

PLA-Folie mit guten Gleit- und antistatischen Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft eine biaxial orientierte Folie, die mindestens eine Schicht umfasst, welche mindestens ein Polymeres aus mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure, Glycerinfettsäureester sowie anorganische Antiblock-Partikel enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Folie sowie ihrer Verwendung.

Folien aus thermoplastischen Kunststoffen werden in großem Umfang zur Verpackung von Lebensmitteln und anderen Packgütern eingesetzt. Für diese Verwendungen ist es wesentlich, daß die Folien gute antistatische und Gleitreibungs-Eigenschaften aufweisen.

Neuere Entwicklungen auf dem Verpackungsgebiet betreffen Folien aus biologisch abbaubaren Polyestern, wie beispielsweise Polymilchsäure (PLA). Derartige Folien gelten als besonders umweltverträglich, da sie auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und durch Kompostierung entsorgt werden können. Diese Materialien unterscheiden sich jedoch grundlegend von den olefinischen Polymeren, wie Polyethylen oder Polypropylen, welche für Verpackungsfolien in großem Umfang eingesetzt werden. Auch die Übertragung der technischen Lehren über Polyesterfolien gelingt oft nicht, da die gleichen oder ähnliche Maßnahmen bei PLA-Folien oft nicht die erwünschte Wirkung erzielen.

Für den wirtschaftlichen Erfolg ist jedoch ein vergleichbar gutes Spektrum an Gebrauchseigenschaften erforderlich, damit diese Folie mit den üblichen Verpackungstechnologien verarbeitet werden können. Hier spielt insbesondere die Antistatik in Verbindung mit den Gleiteigenschaften der Folie eine zentrale Rolle. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die im boPP Bereich üblichen migrierenden Additive, die zur Verbesserung dieser Eigenschaften eingesetzt werden, in PLA nicht bewähren. Auf Grund des polaren Charakters der PLA Matrix zeigen diese migrierenden Additive ein ganz anderes Migrationsverhalten. Häufig gelangen diese Substanzen gar nicht oder in zu geringen Mengen an die Oberfläche.

Des weiteren ist es im Stand der Technik bekannt anorganische oder organische Antiblock-Partikel in den Deckschichten einer Folie, als Abstandhalter zwischen einzelnen Folienlagen einzusetzen. Die Antiblock-Partikel können durch Reduzierung der Kontaktfläche zwischen den Folienlagen das Abwickelverhalten einer Folienrolle verbessern und zusätzlich die Reibungseigenschaften zwischen Folienbahn und Führungsschiene an einer Verpackungsmaschine günstig beeinflussen.

In der deutschen Anmeldung Aktenzeichen 101 21 153.8 wird eine PLA Folie beschrieben, welche besonders hohe Mengen an Glycerinmonostearat zur Verbesserung der Antistatik enthält. Diese Folien sind jedoch noch immer verbesserungsbedürftig.

Der Zusatz von hohe Mengen an Partikeln ist bei bekannten Polyester-Folien aus Polyethylenterephthalat eine gute Lösung, aber diese Modifikation bewirkt bei PLA-Folien nicht die gewünschte Antistatik. Des weiteren kennt man aus der boPP-Folien Technologie verschiedene wirkungsvolle Kombinationen von migrierenden Additiven und partikelförmigen Antiblockmitteln. Es wurde daher nach möglichen Kombinationen aus migrierenden Additiven und partikelförmigen Zusatzstoffen gesucht, welche bei PLA-Folien eine weitere Verbesserung der Antistatik bewirken könnten. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde jedoch gefunden, daß der Einsatz von migrierenden Additiven in Verbindung mit partikelförmigen Zusatzstoffen bei PLA ebenfalls kritisch ist.

Es zeigte sich, daß einige Kombinationen sogar eine schlechtere Wirkung auf die Antistatik hatten, als Partikel oder Additiv jeweils alleine. Es wird vermutet, daß die partikelförmigen Zusatzstoffe in der PLA Matrix das Migrationsverhalten der Additive beeinflussen, beispielweise scheinen einige Partikelarten die Additive zu absorbieren, so daß sie in der Polymermatrix nahezu wirkungslos bleiben. Beispielsweise wurde überraschend gefunden, daß die Verwendung von Siliziumdioxid-Partikeln in Verbindung mit Glycerinmonostearat als migrierfähigem Antistatikum zu einer Erhöhung des elektrischen Oberflächenwiderstandes und zu einem erhöhten Reibungskoeffizienten führt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Folien für umweltfreundliche Verpackungen zur Verfügung zu stellen, welche aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt, umweltfreundlich entsorgt werden können und gute Antistatikeigenschaften aufweisen. Darüber hinaus sind gute Gleiteigenschaften und ein kleiner Reibungskoeffizient wünschenswert. Für bestimmte Anwendungsbereiche sind eine gute Transparenz und hohe Glanzwerte zusätzlich erforderlich.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine transparente, biaxial orientierte Folie mit mindestens einer Deckschicht, deren kennzeichnende Merkmale darin bestehen, dass die Deckschicht mindestens ein Polymeres aus mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure und eine Kombination aus 1,5 bis 10 Gew.-% Glycerinfettsäureester und >0 bis zu 0,5 Gew.-% Glimmer, jeweils bezogen auf die Deckschicht, enthält.

Überraschenderweise wirken Glimmer und der Glycerinfettsäureester in PLA in einer synergistischen Weise zusammen, deren Ursachen wissenschaftlich nicht vollständig verstanden sind. Für das Zusammenwirken kommt es wesentlich darauf an, daß sich der Glimmer und der Fettsäureester in ein und derselben Schicht befinden; nur dann verstärkt der Zusatz von Glimmer die antistatische Wirkung des Glycerinfettsäureesters. Überraschenderweise tritt dieses Zusammenwirken von Antiblockmittel und Gleitmittel bei dieser ausgewählten Kombination von Glimmer in Verbindung mit Glycerinfettsäureester auf. Diese Kombination war unter zahlreichen Additivmischungen, die Rahmen der Entwicklung zur vorliegenden Erfindung getestet wurden, nahezu die einzige Kombination, welche eine nachweisliche Verbesserung der Antistatik bewirkte. Viele Kombinationen waren sogar schlechter als Folien mit der jeweiligen Einzelkomponente.

Überraschenderweise beeinträchtigt Glimmer die antistatische Wirkung von GFS nicht, sondern trägt zu einer Verbesserung des Reibungskoeffizienten und der Antistatik bei. Der elektrische Oberflächenwiderstand wird bei Zugabe von Glimmer weiter erniedrigt. Damit können Folien zur Verfügung gestellt werden, die eine sehr gute Antistatik aufweisen, bzw. alternativ kann der Gehalt an GFS bei weniger kritischen Anwendungen zu Gunsten der Folienoptik reduziert werden.

Es wurde gefunden, daß die gemeinsame Einarbeitung von GFS und Glimmer in die Deckschicht wesentlich für die erwünschte Wirkung ist. Hierin unterscheidet sich die Erfindung von den bei boPP üblichen Rezepturierungen bei denen häufig die Einarbeitung der migrierenden Additive in die Basisschicht bevorzugt ist. Demgegenüber ist es für die vorliegende Erfindung bevorzugt der Basisschicht kein Glycerinfettsäureester zuzusetzen, wenngleich geringe Menge, beispielsweise über Regeneratzugaben nicht stören.

Erfindungsgemäß ist der Anteil an Glycerinfettsäureester, vorzugsweise, Glycerinmonostearinsäureester (GMS) in der Deckschicht ≥ 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht, um gute antistatische Eigenschaften zu erzielen. Ist der Glycerinfettsäureester (nachstehend GFS genannt) -Gehalt andererseits größer als 10 Gew.-%, kommt es zu nachteiligem Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Folie, ohne daß eine weitere verbessernde Wirkung auf die antistatischen Eigenschaften erzielt wird. Weiterhin können die Siegeleigenschaften bei hohen Gehalten an GFS beeinträchtigt sein. Mehr als 10 Gew.-% GFS in der Deckschicht sind daher nicht bevorzugt.

Für die vorliegenden Erfindung sind Glycerinfettsäureester geeignet, bei denen eine, zwei oder alle drei Alkoholfunktionen mit einer Fettsäure verestert sind. Bevorzugt sind Monoester, bei welchen nur eine Alkoholgruppe des Glycerins mit einer Fettsäure verestert ist, sogenannte Glycerinmonofettsäureester. Geeignete Fettsäuren dieser Verbindungen haben eine Kettenlänge von 12 bis 20 C-Atomen. Bevorzugt sind Stearinsäure, Laurinsäure oder Ölsäure. Als besonders vorteilhaft hat sich Glycerinmonostearat (GMS) erwiesen.

Die bevorzugte Konzentration der Glycerinfettsäureester, vorzugsweise GMS beträgt 2,0 bis 8 Gew.-% insbesondere 3 –6 Gew.-% in der Deckschicht. Alle vorstehende Angaben bezgl. Der GMS-Menge in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der Deckschicht.

Als Antiblock-Partikel wird Muskovit-Glimmer mit einer mittleren Partikelgröße

(gewichtetes Mittel) von $4,0 - 12\mu\text{m}$, insbesondere 6 bis $12\mu\text{m}$, besonders bevorzugt und in einer Konzentration von 0,05 bis maximal 0,30 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Deckschicht) und insbesondere 0,10 – 0,20 Gew.-% eingesetzt. Bei höheren Konzentrationen, insbesondere oberhalb von 0,5 Gew.-%, kommt es zu einem nachteiligen Einfluß auf den Oberflächenglanz und die Trübung, der insbesondere bei weißen oder opaken Ausführungsformen jedoch gegebenenfalls in Kauf genommen werden kann. Opake oder weiße Ausführungsformen können daher bis zu 2 Gew.-% Glimmer in der Deckschicht aufweisen, wobei 0,5 bis 1,5 Gew.-% bevorzugt sind. Glimmer (engl. Mica) sind bekanntlich plättchenförmige Silikate, deren Partikelgestalt auch über sogenannte Formfaktoren (aspect ratio) beschrieben werden kann. Für die vorliegende Erfindung sind Glimmer mit einem Formfaktor von 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform kann anstelle oder zusätzlich zu dem Glimmer Calciumsilikat (Wollastonit) eingesetzt werden. Wollastonit sind nadelförmige Silikate, deren mittlere Nadellänge bis zu $150\mu\text{m}$, vorzugsweise 50 bis $120\mu\text{m}$ betragen kann. Der mittlere Durchmesser dieser Nadeln beträgt vorzugsweise 4 bis $10\mu\text{m}$, vorzugsweise 6 bis $10\mu\text{m}$. Überraschenderweise führen diese Wollastonite trotz ihrer Partikelgröße nicht wie erwartet zu einer erheblichen Eintrübung der Folie. Mischung aus diesen Antiblock-Partikeln oder gleichartigen Antiblock-Partikeln mit unterschiedlicher Partikelgröße zeigen ähnliche synergistische Wirkungen in Verbindung mit Glycerinfettsäureestern. Eine weitere Ausführungsform umfaßt eine Mischung aus Glimmer und Kaolin, welche in Verbindung mit GFS eingesetzt werden. Diese Kombination erweist sich ebenfalls als brauchbar, wenngleich Kaoline auf Grund ihrer üblichen kleinen Partikelgröße von weniger als $1\mu\text{m}$ als „Abstandshalter“ wenig effektiv sind.

Die Zugabe von Glimmer, Calciumsilikaten oder Kaolin erfolgt in Form eines Masterbatches. Es ist jedoch auch möglich diese Komponenten während der Extrusion bei der Folienherstellung direkt einzuarbeiten. Calciumsilikat (Wollastonit) oder Kaolin können in der Deckschicht jeweils einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-% enthalten sein, wobei in dieser Ausführungsform die Gesamtmenge an Antiblockmittelgehalt 0,5 Gew.-%

% bezogen auf die Deckschicht nicht überschreitet, d.h. der Gehalt an Glimmer wird entsprechend reduziert.

Die Dicke der Deckschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,5 bis 10 μm , vorzugsweise 0,5 - 6 μm , insbesondere 1 bis 3 μm . Je dicker die Deckschicht ist, desto größer sollte der Partikeldurchmesser der Silikate gewählt werden. Antiblockteilchen zeigen im allgemeinen eine Tendenz während der Folienherstellung in der thermoplastischen Deckschicht einzusinken. Daher ist nur bei einer entsprechenden Partikelgröße im Verhältnis zur Deckschicht sichergestellt, daß die Teilchen noch aus der Deckschicht herausragen und so als Abstandhalter funktionieren können.

Die antistatisch ausgerüstet Deckschicht enthält 70 bis < 98 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis <98 Gew.-% eines Polymeren aus mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, nachstehend PHC (Polyhydroxycarbonsäuren) genannt. Hierunter sind Homopolymere oder Mischpolymerisate zu verstehen, welche aus polymerisierten Einheiten von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind. Unter den für die vorliegende Erfindung geeigneten PHC sind insbesondere Polymilchsäuren geeignete. Diese werden nachstehend als PLA (Polylactidacid) bezeichnet. Auch hier sind unter dem Begriff PLA sowohl Homopolymere, welche nur aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, als auch Mischpolymerisate zu verstehen, welche überwiegend Milchsäureeinheiten (>50%) in Verbindungen mit anderen aliphatischen Hydroxymilchsäureeinheiten enthalten.

Als Monomere der aliphatischen Polyhydroxycarbonsäure (PHC) sind insbesondere aliphatische Mono-, Di- oder Trihydroxycarbonsäuren, bzw. deren dimere cyclische Ester geeignet, worunter Milchsäure in ihrer D- oder L-Form bevorzugt ist. Ein geeignetes PLA ist beispielsweise Polymilchsäure der Fa. Cargill Dow (NatureWorks®). Die Herstellung von Polymilchsäure ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt über katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid (1,4-Dioxan-3,6-dimethyl-2,5-dion), dem dimeren cyclischen Ester der Milchsäure, daher wird PLA häufig auch als Polylactid bezeichnet. In den folgenden Veröffentlichungen ist die Herstellung von PLA beschrieben US 5,208,297, US 5,247,058 oder US 5,357,035.

Geeignet sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA Homopolymere bevorzugt, welche 80- 100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten als Comonomer enthalten sein. Gegebenenfalls kann die Polymilchsäure zusätzlich von der Milchsäure verschiedene aliphatische Polyhydroxycarbonsäureeinheiten als Comonomer aufweisen, beispielsweise Glycolsäureeinheiten, 3-Hydroxypropansäureeinheiten, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäureeinheiten oder höhere Homologe der Hydroxycarbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind Milchsäurepolymere (PLA) mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C, vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min. Das Molekulargewicht des PLA liegt in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur T_g liegt in einem Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

Für siegelfähige Ausführungsformen ist ein amorphes PLA für die Deckschicht bevorzugt. Derartige siegelfähigen PLA-Polymeren weisen eine T_g im Bereich von 50 bis 80°C auf. Die Siegelanspringtemperatur dieser Folien liegt in einem Bereich von 70 – 90°C. Die Deckschichtdicke dieser Siegelschichten liegen im Bereich von 0,5 bis 3µm, vorzugsweise 1 bis 2µm.

Die erfindungsgemäße Folie ist mehrschichtig aufgebaut und umfaßt mindestens die Basisschicht und mindestens eine antistatisch ausgerüstete Deckschicht aus PHC, Glycerinfettsäureester und Glimmer. Gegebenenfalls kann auf der gegenüberliegenden Seite der Folie eine weitere Deckschicht aufgebracht sein, wobei diese Deckschicht ebenfalls antistatisch mit GFS und Glimmer ausgerüstet oder unausgerüstet sein kann. Des weiteren ist es möglich zwischen der Basisschicht und der oder den Deckschichten zusätzlich eine oder beidseitig Zwischenschichten anzubringen, wodurch vier oder fünfschichtige Folien erhalten werden.

Die Basisschicht ist im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenige Schicht, welche die größte Schichtdicke aufweist und im allgemeinen mehr als 40 % bis 98 %, vorzugsweise 50 bis 90 %, der Gesamtfoliendicke ausmacht. Die Deckschichten sind die Schichten, welche die äusseren Schichten der Folie bilden. Zwischenschichten sind naturgemäß zwischen der Basisschicht und den Deckschichten angebracht.

Unter transparenten Folien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Folien verstanden, deren Lichtdurchlässigkeit nach ASTM-D 1003-77 über 95 %, vorzugsweise über 75 %, liegt. Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung der hohen Konzentrationen an GFS in die Deckschicht die Trübung der Folie nicht erhöht. Auch in dieser Hinsicht hat sich die Auswahl von GFS als antistatische Ausrüstung in der Deckschicht als überraschend vorteilhaft erwiesen.

Die Basischicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 90 bis <100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, Polymere aus mindestens einer Hydroxycarbonsäuren, nachstehend PHC (Polyhydroxycarbonsäuren) genannt. Hierunter sind Homopolymere oder Mischpolymerisate zu verstehen, welche aus polymerisierten Einheiten von, vorzugsweise aliphatischen, Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind. Unter den für die Basisschicht geeigneten PHC sind insbesondere Polymilchsäuren geeignete, darunter sowohl Homopolymere, welche nur aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, als auch Mischpolymerisate, welche überwiegend Milchsäureeinheiten (>50%) in Verbindungen mit anderen aliphatischen Hydroxymilchsäureeinheiten enthalten.

Als Monomere der aliphatischen Polyhydroxycarbonsäure (PHC) sind insbesondere aliphatische Mono-, Di- oder Trihydroxycarbonsäuren, bzw. deren dimere cyclische Ester geeignet, worunter Milchsäure in ihrer D- oder L-Form bevorzugt ist. Ein geeignetes PLA ist beispielsweise Polymilchsäure der Fa. Cargill Dow (NatureWorks®). Die Herstellung von Polymilchsäure ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt über katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid (1,4-Dioxan-3,6-dimethyl-2,5-dion), dem dimeren cyclischen Ester der Milchsäure, daher wird PLA häufig auch als Polylactid bezeichnet. In

den folgenden Veröffentlichungen ist die Herstellung von PLA beschrieben US 5,208,297, US 5,247,058 oder US 5,357,035.

Bevorzugt sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA Homopolymere bevorzugt, welche 80- 100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten als Comonomer enthalten sein. Gegebenenfalls kann die Polymilchsäure zusätzlich von der Milchsäure verschiedene aliphatische Polyhydroxycarbonsäureeinheiten als Comonomer aufweisen, beispielsweise Glycolsäureeinheiten, 3-Hydroxypropansäureeinheiten, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäureeinheiten oder höhere Homologe der Hydroxycarbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind Milchsäurepolymere (PLA) mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C, vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min. Das Molekulargewicht des PLA liegt in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur T_g liegt in einem Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

Die Basisschicht sowie die übrigen Schichten der Folie, einschließlich der antistatisch ausgerüsteten Deckschicht können zusätzlich übliche Additive, wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Gleitmittel und Füllstoffe, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

Für weiße oder opake Ausführungsformen der Folie können der Basisschicht Pigmente und/oder vakuoleninitierende Füllstoffe zugesetzt werden. Als Pigment TiO₂ bevorzugt und wird in einer Menge von 1 – 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht, eingesetzt.

Vakuoleninitierende Füllstoffe sind im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% enthalten. Für diese Zwecke sind Cycloolefinpolymere bevorzugt, wie in EP 1385 899 beschrieben, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Gesamtdicke der Folie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie haben Gesamtdicken von 4 bis 200 μm , wobei 8 bis 150 μm , insbesondere 10 bis 100 μm , bevorzugt sind. Die Dicke der gegebenenfalls vorhandenen Zwischenschicht/en beträgt im allgemeinen jeweils unabhängig voneinander 0,5 bis 15 μm , wobei Zwischenschichtdicken von 1 bis 10 μm , insbesondere 1 bis 8 μm , bevorzugt sind. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf eine Zwischenschicht. Die Dicke der zweiten Deckschicht/en wird unabhängig von den anderen Schichten gewählt und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 μm , insbesondere 0,2 bis 3 μm , wobei die zweite Deckschichten bezüglich Dicke und Zusammensetzung verschieden von der ersten Deckschicht sein kann. Die Dicke der Basisschicht ergibt sich entsprechend aus der Differenz von Gesamtdicke der Folie und der Dicke der aufgetragenen Deck- und Zwischenschicht/en und kann daher analog der Gesamtdicke innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie nach dem an sich bekannten Koextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, dass die den Schichten der Folie entsprechende Schmelze/n durch eine Flachdüse koextrudiert werden, die so erhaltene mehrschichtige Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung, =MD-Richtung) und

anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung, =TD-Richtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung erfolgt bevorzugt mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentieller Streckung.

Die Schmelze/n werden durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Walzentemperatur der Streckwalzen von 40 bis 130°C, vorzugsweise 50 bis 100°C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 130°C, vorzugsweise 60 bis 120°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse können Bereich von 1,5 bis 8 variiert werden. Bei der Herstellung von Folien mit einer Basisschicht, die vakouleninitierende Füllstoffe enthält, ist ein höheres Längsstreckverhältnis von 3 bis 6 bevorzugt, wohingegen Folien mit einer transparenten Basisschicht vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,5 verstreckt werden. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 7.

An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie konvergierend etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 60 bis 150°C gehalten wird (Konvergenz bis zu 25%). Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen den Glycerinfettsäureester und/oder den Glimmer über ein Konzentrat in die Deckschicht der Folie einzuarbeiten. Es wurde gefunden, daß die Verteilung der Additive in der Deckschicht gleichmäßiger ist und die

antistatischen Eigenschaften insgesamt besser sind als bei einer direkten Einarbeitung. Die Konzentrate können auf vergleichbaren Milchsäurepolymeren wie die Deckschicht oder die Basisschicht basieren. Gegebenenfalls ist auch der Einsatz von Mischungen aus Polyolefinen wie Polypropylen oder Polyethylen und GFS und/oder Partikel möglich, welche GFS und/oder Partikel in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Masterbatch, enthalten. Überraschenderweise zeigen Konzentrate auf polyolefinischer Basis die gleiche Wirkung, d.h. über das Konzentrat eingemischte Polyolefine beeinträchtigen die synergistische Wirkung der Glimmer-GFS-Kombination nicht.

Gegebenenfalls kann zur Einstellung weiterer Eigenschaften die Folie beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, schlupfverbessernd oder dehäsiw wirkende Schichten. Gegebenenfalls können diese zusätzlichen Schichten über in-line coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung oder off-line aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch sehr gute antistatische Eigenschaften aus. Hierdurch ist eine gute Handhabung der Folie beim Herstellen, Wickeln und Verarbeiten möglich. Daneben weisen transparente Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie eine sehr gute Transparenz auf, welche durch den Zusatz der großen Mengen an GFS in Verbindung mit Glimmer in der Deckschicht überraschenderweise nicht beeinträchtigt wird. Zusätzlich zeigt sich, daß es bei der Herstellung der Folie nicht zu Problemen durch Ablagerungen oder Ausdampfungen kommt. Derartige Probleme sind beispielsweise beim Einsatz von GMS in Polypropylenfolien bekannt. Sie treten beim dem erfindungsgemäßen Herstellprozeß nicht auf. Zusätzlich zeigte sich, daß sich, daß die Folie die guten antistatischen Eigenschaften bereits unmittelbar nach der Herstellung aufweisen und zeitlich stabil bleiben. Auch dies ist ein klarer Vorteil gegenüber Folien deren Antistatik sich erst nach dem Ablauf von Migrationsvorgängen einstellt. Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von GMS in Verbindung mit dem Glimmer der spezifische Oberflächenwiderstand der Folie, gegenüber dem entsprechenden spezifische Oberflächenwiderstand von PLA, reduziert wird. Der spezifische Oberflächenwiderstand liegt

35 erfindungsgemäß unterhalb von $10^{13} \Omega/\text{m}^2$. Des weiteren zeigt die Folie eine gute, d.h.

niedrige Gleitreibung, wodurch die Lauf- und Verarbeitungseigenschaften zusätzlich günstig beeinflusst werden.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Messwerte benutzt:

Antistatik:

Die Messung des Oberflächenwiderstandes erfolgt gemäß DIN 53482 mit einer Federzungenelektrode, sowie die elektrische Aufladbarkeit nach DIN 57303.

Reibung

Die Messung des Reibungskoeffizienten erfolgt gemäß ISO 8295.

Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67530 bei einem Winkel von 20° gemessen

Die Erfindung wird nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert

Beispiel 1:

Es wurde durch Extrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige PLA-Folie mit einer Dicke von etwa 30 μm hergestellt. Die Basisschicht bestand zu nahezu 100 Gew.-% aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von etwa 160 °C. Die Schicht enthielt zusätzlich Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen. Die Deckschichten, deren Dicke etwa 2,5 μm betrug, enthielt neben PLA 2 Gew.% GMS und 0,15 Gew.% Muskovit-Glimmer als Additive. Die Herstellbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

| | | |
|-----------------|-----------------------------|-------------|
| Extrusion: | Temperaturen | 170 – 200°C |
| | Temperatur der Abzugswalze: | 60°C |
| Längsstreckung: | Temperatur: | 68 °C |
| | Längsstreckverhältnis: | 2,0 |
| Querstreckung: | Temperatur: | 88 °C |

| | | |
|------------|----------------------------------|-------|
| | Querstreckverhältnis (effektiv): | 5,5 |
| Fixierung: | Temperatur: | 75 °C |
| | Konvergenz: | 5 % |

Auf diese Weise wurde eine transparente Folie mit charakteristischem Glanz von ca. 130 bei einem Winkel von 20° und einem reduzierten spezifischen Oberflächenwiderstand von ca. $2 \cdot 10^{12} \Omega/\text{m}^2$ und einem COF von 0,20 erhalten.

Beispiel 2:

Es wurde eine dreischichtige Folie wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Gehalt an GMS wurde beibehalten. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde Calciumsilikat (Wollastonit) als Antiblock-Partikel verwendet. Die Menge des Calciumsilikates betrug wiederum 0,15 Gew.%. Es wurde ebenfalls eine transparente Folie mit Glanz von 125 (20°), einem reduzierten spezifischen Oberflächenwiderstand von ca. $6 \cdot 10^{12} \Omega/\text{m}^2$ und verbessertem Gleitreibungskoeffizient (COF = 0,25) erhalten.

Beispiel 3:

Es wurde eine dreischichtige Folie wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einem geringeren Gehalt an GMS von 1,5 Gew.%, hergestellt. Als Antiblock-Partikeln wurde Muskovit-Glimmer in einer Konzentration von 0,15 Gew.% eingesetzt. Es wurde eine transparente Folie mit Glanz von 130 (20°) und geringer Trübung erhalten. Die Folie wies einen verminderten spezifischen Oberflächenwiderstand von ca. $8 \cdot 10^{12} \Omega/\text{m}^2$ und einen ausreichend guten Gleitreibungskoeffizienten von 0,35 auf.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Der Gehalt an GMS betrug 2,0 Gew.% wie in Beispiel 1. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde Siliziumdioxid (Grace Sylobloc 45) als Antiblock-Partikel in einer Konzentration von 0,15 Gew.% verwendet. Diese Folie zeigte weder gute antistatische Eigenschaften (spezifischer Oberflächenwiderstand $5 \cdot 10^{13} \Omega/\text{m}^2$), noch einen verbesserten Gleitreibungskoeffizient (COF = 0,50).

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde der Folie kein Glimmer zugesetzt. Sie enthielt daher nur 2 Gew.-% GMS in der Deckschicht. Die Folie besaß zwar gute antistatische Eigenschaften (spezifischer Oberflächenwiderstand $9 \cdot 10^{12} \Omega/\text{m}^2$), aber einen nur mäßig verbesserten Gleitreibungskoeffizient ($\text{COF} = 0,40$).

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde der Folie kein GMS zugesetzt. Sie enthielt daher nur 0,15 Gew.-% Glimmer in der Deckschicht. Vergleichsbeispiel 3 zeigte geringfügig verbesserte antistatische Eigenschaften (spezifischer Oberflächenwiderstand $2 \cdot 10^{13} \Omega/\text{m}^2$), jedoch einen für viele Anwendungen noch ausreichenden Gleitreibungskoeffizient ($\text{COF} = 0,35$).

Vergleichsbeispiel 4

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie jetzt 2 Gew.-% GMS in der Basisschicht. Der Deckschicht enthielt weiterhin 0,15 Gew.-% Glimmer, jedoch wurde kein GMS zugesetzt. Die Folie zeigte im Vergleich zum vorhergehenden Vergleichsbeispiel 3 weder verbesserte antistatische Eigenschaften (spezifischer Oberflächenwiderstand $1 \cdot 10^{13} \Omega/\text{m}^2$), noch einen verbesserten Gleitreibungskoeffizient ($\text{COF} = 0,35$).

| Beispiel | Antiblock | Menge in Gew.-% | GMS Menge in Gew.-% | Dynamischer Reibungs-koeffizient nach ISO 8295 | Oberflächen-widerstand in $\ast 10^{12}$ Ohm/m ² | Glanz (20°) |
|----------|------------------|-----------------|---------------------|--|---|-------------|
| Bsp. 1 | Glimmer | 0,15 | 2,0 | 0,20 | 2 | 130 |
| Bsp. 2 | Ca-Silikat | 0,15 | 2,0 | 0,25 | 6 | 125 |
| Bsp. 3 | Glimmer | 0,15 | 1,5 | 0,35 | 8 | 130 |
| VB. 1 | SiO ₂ | 0,15 | 2,0 | 0,50 | 5 | 130 |
| VB. 2 | - | 0 | 2,0 | 0,40 | 9 | 130 |
| VB. 3 | Glimmer | 0,15 | 0 | 0,35 | 20 | 130 |
| VB. 4 | Glimmer | 0,15 | 2,0 * | 0,35 | 10 | 135 |

* 2% GMS befanden sich in der Basisschicht

Patentansprüche

1. Mehrschichtige biaxial orientierte Folie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens ein Polymeres aus mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure und 1,5 bis 10 Gew.-% eines Glycerinfettsäureesters und >0 bis 0,5 Gew.-% Glimmer, jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht enthält.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Glycerinfettsäureesters 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht beträgt.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Glycerinfettsäureester Glycerinmonostearat ist.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das der Glimmer eine Partikelgröße von 4 – 12µm hat.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das der Glimmer einen Formfaktor (aspect ratio) von 5 bis 50 hat.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht 0,05 – 0,25 Gew.% enthält.
7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zusätzlich Calciumsilikat (Wollastonit) oder Kaolin, enthält.
8. Folien nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Calciumsilikat (Wollastonit) und/oder Kaolin jeweils einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-% enthalten ist, wobei die Gesamtmenge an Antiblockmittelgehalt 0,5 Gew.-% bezogen auf die Deckschicht nicht überschreitet.

9. Folien nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht 70 bis <98 Gew.-% eines Polymeren aus aliphatischer Hydroxycarbonsäure enthält
10. Folie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Hydroxycarbonsäure ein PLA ist.
11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht transparent ist und 90 bis <100Gew.-% einer Polyhydroxycarbonsäure, vorzugsweise PLA enthält.
12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht opak ist und zusätzlich vakuoleninitierenden Füllstoff enthält.
13. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 0,5 bis 6 μm hat
14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht siegelfähig ist.
15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie einen Glanz von 120 bis 150 bei einem Winkel von 20° hat.
16. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie einen Oberflächenwiderstand von $\leq 6 \cdot 10^{12}$ Ohm/m², vorzugsweise 1 bis $\leq 4 \cdot 10^{12}$ Ohm/m² hat.
17. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie einen dynamischen Reibungskoeffizienten von < 0,30 insbesondere 0,05 bis 0,25 hat.
18. Mehrschichtige biaxial orientierte opake oder weiße Folie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht

mindestens ein Polymeres aus mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure und 1,5 bis 10 Gew.-% eines Glycerinfettsäureesters und >0 bis 2 Gew.-% Glimmer, jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht enthält.

19. Folie nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht TiO₂, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% enthält.

20. Folie nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht vakuoleninitierende Füllstoffe, vorzugsweise COC, enthält.

21. Folie nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht vakuoleninitierende Füllstoffe, vorzugsweise COC, in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% enthält.

22. Folie nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht vakuoleninitierende Füllstoffe und TiO₂ enthält.

23. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 22 als Verpackungsfolie.

24. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß den Glycerinfettsäureester sowie die Antiblock-Partikeln über ein Konzentrat in die Deckschicht einarbeitet.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat auf einem Polyolefin, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, basiert

26. Mehrschichtige biaxial orientierte Folie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens ein Polymeres aus mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure und 1,5 bis 10 Gew.-% eines Glycerinfettsäureesters und bis zu 0,3 Gew.-% Wollastonit jeweils bezogen auf die Deckschicht, enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001834

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B27/36 B65D65/46 | | |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B B65D C08K | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X A | EP 1 029 890 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 23 August 2000 (2000-08-23) page 2, line 51 - line 58 page 5, line 2 - line 33 page 6, line 3 - line 19 page 6, line 55 - line 58 page 7, line 7 - line 14; claims 1-18 | 1-3, 9, 10, 14, 18, 23, 26 4-8, 11-13, 15-17, 19-22, 24, 25 |
| X A | WO 02/087877 A (TRESPAPHAN GMBH; ROSENBAUM, SONJA; HAEDE, PETRA; BUSCH, DETLEF) 7 November 2002 (2002-11-07) cited in the application page 1, line 1 - line 26 page 6, line 10 - line 24; claims 1-11 -/-- | 26 1-25 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 20 May 2005 | | Date of mailing of the international search report 06/06/2005 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Hindia, E |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001834

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>& US 6 117 928 A (HILTUNEN ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12)</p> <p>-----</p> <p>EP 1 108 751 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 20 June 2001 (2001-06-20) page 3, line 4 - line 34 page 4, line 45 - page 5, line 4 page 5, line 48 - line 49</p> <p>-----</p> | 1-26 |
| A | <p>US 2002/143136 A1 (NODA ISAO ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) page 5, column 1, line 3 - line 30 page 5, column 2, line 18 - page 7, line 60 page 6, column 1, line 1 - line 12 page 7, column 1, line 7 - column 2, line 61</p> <p>-----</p> | 1-26 |
| A | <p>US 6 117 928 A (HILTUNEN ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12) column 1, line 13 - line 20 column 2, line 44 - line 55 column 3, line 20 - line 25</p> <p>-----</p> | 1-26 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001834

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1029890 | A | 23-08-2000 | DE 60012381 D1 | 02-09-2004 |
| | | | DE 60012381 T2 | 04-05-2005 |
| | | | EP 1029890 A2 | 23-08-2000 |
| | | | JP 3383256 B2 | 04-03-2003 |
| | | | JP 2000302956 A | 31-10-2000 |
| | | | KR 2000058110 A | 25-09-2000 |
| | | | TW 574309 B | 01-02-2004 |
| | | | US 6544607 B1 | 08-04-2003 |
| WO 02087877 | A | 07-11-2002 | CA 2445848 A1 | 07-11-2002 |
| | | | WO 02087877 A1 | 07-11-2002 |
| | | | EP 1385700 A1 | 04-02-2004 |
| | | | MX PA03009934 A | 29-01-2004 |
| | | | US 2004161622 A1 | 19-08-2004 |
| | | | ZA 200308082 A | 13-09-2004 |
| US 6117928 | A | 12-09-2000 | FI 961022 A | 06-09-1997 |
| | | | AT 211157 T | 15-01-2002 |
| | | | AU 2097097 A | 22-09-1997 |
| | | | DE 69709320 D1 | 31-01-2002 |
| | | | DE 69709320 T2 | 18-07-2002 |
| | | | DK 885261 T3 | 25-03-2002 |
| | | | EP 0885261 A1 | 23-12-1998 |
| | | | ES 2170364 T3 | 01-08-2002 |
| | | | WO 9732929 A1 | 12-09-1997 |
| | | | JP 2000506204 T | 23-05-2000 |
| EP 1108751 | A | 20-06-2001 | EP 1108751 A1 | 20-06-2001 |
| | | | US 6462105 B1 | 08-10-2002 |
| | | | WO 0100730 A1 | 04-01-2001 |
| | | | JP 3430125 B2 | 28-07-2003 |
| | | | JP 2002012674 A | 15-01-2002 |
| US 2002143136 | A1 | 03-10-2002 | BR 0208377 A | 15-06-2004 |
| | | | CA 2440544 A1 | 03-10-2002 |
| | | | CN 1500114 A | 26-05-2004 |
| | | | EP 1373378 A1 | 02-01-2004 |
| | | | JP 2004536897 T | 09-12-2004 |
| | | | MX PA03008886 A | 08-12-2003 |
| | | | WO 02077080 A1 | 03-10-2002 |
| | | | BR 0208376 A | 15-06-2004 |
| | | | CA 2440545 A1 | 03-10-2002 |
| | | | CN 1501992 A | 02-06-2004 |
| | | | EP 1381720 A1 | 21-01-2004 |
| | | | JP 2004532360 T | 21-10-2004 |
| | | | WO 02077335 A1 | 03-10-2002 |
| | | | US 2002143116 A1 | 03-10-2002 |
| US 6117928 | A | 12-09-2000 | FI 961022 A | 06-09-1997 |
| | | | AT 211157 T | 15-01-2002 |
| | | | AU 2097097 A | 22-09-1997 |
| | | | DE 69709320 D1 | 31-01-2002 |
| | | | DE 69709320 T2 | 18-07-2002 |
| | | | DK 885261 T3 | 25-03-2002 |
| | | | EP 0885261 A1 | 23-12-1998 |
| | | | ES 2170364 T3 | 01-08-2002 |
| | | | WO 9732929 A1 | 12-09-1997 |
| | | | JP 2000506204 T | 23-05-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001834

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/36 B65D65/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B B65D C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---|
| X A | EP 1 029 890 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 23. August 2000 (2000-08-23) Seite 2, Zeile 51 - Zeile 58 Seite 5, Zeile 2 - Zeile 33 Seite 6, Zeile 3 - Zeile 19 Seite 6, Zeile 55 - Zeile 58 Seite 7, Zeile 7 - Zeile 14; Ansprüche 1-18 ----- -/-- | 1-3,9, 10,14, 18,23,26 4-8, 11-13, 15-17, 19-22, 24,25 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hindia, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001834

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 02/087877 A (TRESPAPHAN GMBH; ROSENBAUM, SONJA; HAEDE, PETRA; BUSCH, DETLEF) 7. November 2002 (2002-11-07) in der Anmeldung erwähnt | 26 |
| A | Seite 1, Zeile 1 - Zeile 26 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 24; Ansprüche 1-11 & US 6 117 928 A (HILTUNEN ET AL) 12. September 2000 (2000-09-12) ----- | 1-25 |
| A | EP 1 108 751 A (MITSUI CHEMICALS, INC) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Seite 3, Zeile 4 - Zeile 34 Seite 4, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 4 Seite 5, Zeile 48 - Zeile 49 ----- | 1-26 |
| A | US 2002/143136 A1 (NODA ISAO ET AL) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Seite 5, Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 30 Seite 5, Spalte 2, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 60 Seite 6, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 12 Seite 7, Spalte 1, Zeile 7 - Spalte 2, Zeile 61 ----- | 1-26 |
| A | US 6 117 928 A (HILTUNEN ET AL) 12. September 2000 (2000-09-12) Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 20 Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 55 Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 25 ----- | 1-26 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001834

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1029890 | A | 23-08-2000 | DE 60012381 D1 | 02-09-2004 |
| | | | DE 60012381 T2 | 04-05-2005 |
| | | | EP 1029890 A2 | 23-08-2000 |
| | | | JP 3383256 B2 | 04-03-2003 |
| | | | JP 2000302956 A | 31-10-2000 |
| | | | KR 2000058110 A | 25-09-2000 |
| | | | TW 574309 B | 01-02-2004 |
| | | | US 6544607 B1 | 08-04-2003 |
| WO 02087877 | A | 07-11-2002 | CA 2445848 A1 | 07-11-2002 |
| | | | WO 02087877 A1 | 07-11-2002 |
| | | | EP 1385700 A1 | 04-02-2004 |
| | | | MX PA03009934 A | 29-01-2004 |
| | | | US 2004161622 A1 | 19-08-2004 |
| | | | ZA 200308082 A | 13-09-2004 |
| US 6117928 | A | 12-09-2000 | FI 961022 A | 06-09-1997 |
| | | | AT 211157 T | 15-01-2002 |
| | | | AU 2097097 A | 22-09-1997 |
| | | | DE 69709320 D1 | 31-01-2002 |
| | | | DE 69709320 T2 | 18-07-2002 |
| | | | DK 885261 T3 | 25-03-2002 |
| | | | EP 0885261 A1 | 23-12-1998 |
| | | | ES 2170364 T3 | 01-08-2002 |
| | | | WO 9732929 A1 | 12-09-1997 |
| | | | JP 2000506204 T | 23-05-2000 |
| EP 1108751 | A | 20-06-2001 | EP 1108751 A1 | 20-06-2001 |
| | | | US 6462105 B1 | 08-10-2002 |
| | | | WO 0100730 A1 | 04-01-2001 |
| | | | JP 3430125 B2 | 28-07-2003 |
| | | | JP 2002012674 A | 15-01-2002 |
| US 2002143136 | A1 | 03-10-2002 | BR 0208377 A | 15-06-2004 |
| | | | CA 2440544 A1 | 03-10-2002 |
| | | | CN 1500114 A | 26-05-2004 |
| | | | EP 1373378 A1 | 02-01-2004 |
| | | | JP 2004536897 T | 09-12-2004 |
| | | | MX PA03008886 A | 08-12-2003 |
| | | | WO 02077080 A1 | 03-10-2002 |
| | | | BR 0208376 A | 15-06-2004 |
| | | | CA 2440545 A1 | 03-10-2002 |
| | | | CN 1501992 A | 02-06-2004 |
| | | | EP 1381720 A1 | 21-01-2004 |
| | | | JP 2004532360 T | 21-10-2004 |
| | | | WO 02077335 A1 | 03-10-2002 |
| | | | US 2002143116 A1 | 03-10-2002 |
| US 6117928 | A | 12-09-2000 | FI 961022 A | 06-09-1997 |
| | | | AT 211157 T | 15-01-2002 |
| | | | AU 2097097 A | 22-09-1997 |
| | | | DE 69709320 D1 | 31-01-2002 |
| | | | DE 69709320 T2 | 18-07-2002 |
| | | | DK 885261 T3 | 25-03-2002 |
| | | | EP 0885261 A1 | 23-12-1998 |
| | | | ES 2170364 T3 | 01-08-2002 |
| | | | WO 9732929 A1 | 12-09-1997 |
| | | | JP 2000506204 T | 23-05-2000 |